

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-1762

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)1月7日

G 03 F 7/004  
7/0275 1 3  
5 0 27124-2H  
9019-2H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全13頁)

④ 発明の名称 光重合性樹脂組成物および記録媒体

② 特 願 平2-101605

② 出 願 平2(1990)4月19日

② 発 明 者 宮 川 昌 士 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ② 発 明 者 八 重 樗 尚 雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ② 発 明 者 大 熊 典 夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ② 発 明 者 竹 之 内 雅 典 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ② 発 明 者 南 融 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑦ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑦ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

④ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

最終頁に続く

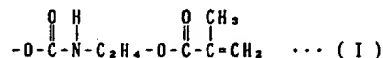
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光重合性樹脂組成物および記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも光重合開始剤および付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物とを有し、該エチレン性不飽和二重結合を有する化合物が下記構造式(I)



で示される化学構造を少なくとも1個以上有することを特徴とする感光性組成物。

2. 前記エチレン性不飽和二重結合を有する化合物が構造式(I)で示される化学構造と芳香環を各々少なくとも1個有することを特徴とする請求項1記載の感光性組成物

3. 光および熱エネルギーのうち少なくとも一種のエネルギーを画像記録情報に対応させ、両エネルギーを同時に付与することにより、その転写特性を支配する物性が変化する転写記録層を支持

体上に有し、該転写記録層が、少なくとも着色材と光エネルギーおよび熱エネルギーの付与によって感応する感応成分とを有してなる常温で固体の画像形成素体から形成されており、該感応成分が請求項1または2に記載の感光性組成物であることを特徴とする転写記録媒体。

4. 転写記録層が支持体上に担持された画像形成素体であることを特徴とする請求項3記載の転写記録媒体。

5. 転写記録層が支持体上に担持された複数種の画像形成素体より形成され、該画像形成素体が各々異なる色相を呈し、かつ異なる感光波長域を有することを特徴とする請求項4記載の転写記録媒体。

6. 画像形成素体がマイクロカプセルであることを特徴とする請求項4または5に記載の転写記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、UVインク、平版印刷、UV塗料等

々に好適な感光性組成物、およびプリンター、複写機、ファクシミリ等の記録装置に用いられる転写記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

感光性組成物を記録装置に応用する方法は多数開示されている。例えば、米国特許第4,399,209号明細書は、感光性組成物と発色剤とを含有したマイクロカプセルを基材上に配列した記録媒体を用い、記録画像に対応した紫外光によりマイクロカプセル中の感光性組成物を硬化させて潜像を形成し、更にこの記録媒体を顕色剤を有する記録紙と対向させて加圧ローラーを通過させて未硬化のマイクロカプセルを破壊することにより画像を顕色化する画像形成方法を開示している。画像は、発色剤を記録紙に造像的に転写することにより、発色剤と顕色剤が反応して多色画像が形成される。

また、米国特許4,416,966号明細書は、顕色剤が感光マイクロカプセルと同一の支持体表面上に担持されたセルフコンテインド画像形成方法を開

示している。

示している。記録画像に応じて変換された、主に紫外光により露光した後、画像形成シートを圧力ロールに通過させるときに、未硬化のマイクロカプセルは破壊され、内相を造像的に放出する。その際、発色剤は、通常別個の層内に担持される顕色剤と反応して多色画像を形成する。

上記2方式のような記録方式は、いずれもマイクロカプセル内に光重合開始剤と付加重合可能な不飽和二重結合を有する反応性モノマーを含有し、光重合開始剤の感光波長域を異ならせしめ、それぞれの感光波長域に対応するように変換された主に紫外光により、マイクロカプセル内の反応性モノマーを硬化させるものである。

しかしながら、これらの方式の共通の問題点は、像形成に用いる手段が、いずれも主に紫外光すなわち光エネルギーのみをマイクロカプセルを配列した基材上に照射することで、記録媒体上に転写潜像を形成するために、鮮明な記録画像を高速で得るには、光に対して高感度の感光材料を用

いるか、または高いエネルギーの光を照射する必要がある。

しかしながら、光反応のみを利用した高感度の記録媒体の場合、室温付近での保存安定性が悪いという致命的な欠点があった。また、高エネルギー光を得るため、また多色記録を得るための装置が大型化し、装置コストも大となり、実用上望ましくない。

また上記方式は、光エネルギーのみを用いて像形成するため、プリンターなどのように外部からのデジタル信号に応じて画像を出力する場合においては、デジタル変調が可能な光源が必要となるが、現在コンパクトでかつ光重合を励起せしめられる高いエネルギー（短波長の光）をデジタル変調できる光源は得られていない。

さらに顕色方法として、ロイコ染料の発色を利用しているために、本質的に記録画像の安定性が劣るという欠点も有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

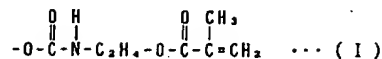
上記問題を解決するために、本出願人は先に、光および熱エネルギーが付与されることによって転写特性を支配する物性が変化する転写記録層を有する転写記録媒体に、光および熱エネルギーのうち少くとも一種を画像記録情報に対応させて付与する条件で、もう一方のエネルギーを付与させて転写像を形成した後、被転写媒体に転写する画像形成方法（特開昭62-174195号）を出願した。

本発明の目的は、上記画像形成方法に好適に用いられる記録媒体を提供することにより、特に画像形成速度の高速化と、記録媒体の安定性の向上を図るものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、少なくとも光重合開始剤および付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物とを有し、該エチレン性不飽和二重結合を

有する化合物（以下、反応性モノマーという）が下記構造式（I）



で示される化学構造を少なくとも1個以上有することを特徴とする感光性組成物を用いることにより達成することが可能である。

高感度な反応性モノマーの一つとしては、イソシアナート化合物とヒドロキシ基を有するアクリレートとから合成されるウレタンアクリレートが知られているが、最も高い反応性を有するモノマーの一つとされるウレタンアクリレートにおいても、前記感光性組成物を利用した記録方式などには未だ不十分の感度である。

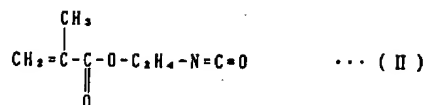
本発明者らは、更に高感度の反応性モノマーを開発するべく鋭意検討した結果、本発明における反応性モノマーが従来のウレタンアクリレートに比べて極めて高感度であることを見出し本発明に至ったものである。

結合同士の反応がほとんど起こらず、経時安定性が飛躍的に向上する。この感光性組成物を反応せしめる場合においては、熱エネルギーを付与して感光性組成物を溶解せしめた後に光照射を行なえば、感光性組成物は極めて高感度になる。これらの特性は、特に後述の特開昭62-174195号記載の記録媒体に最適である。

このような反応性モノマーの具体例としては、基本的にはヒドロキシ基を有する化合物と2-イソシアナートエチルメタクリレートとを反応させれば良く、極めて多数存在し、その全てを記述することは困難である。従ってここでは一部具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

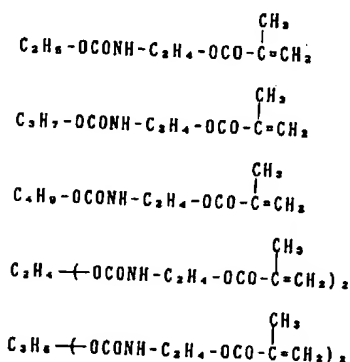
例えば、エタノール、ブタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキルアルコールと2-イソシアナートエチルメタクリレートとの反応より合成される反応性モノマー：

本発明における反応性モノマーは、分子構造中にヒドロキシ基を有する化合物と、下記構造式（II）

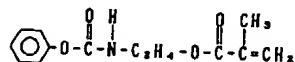


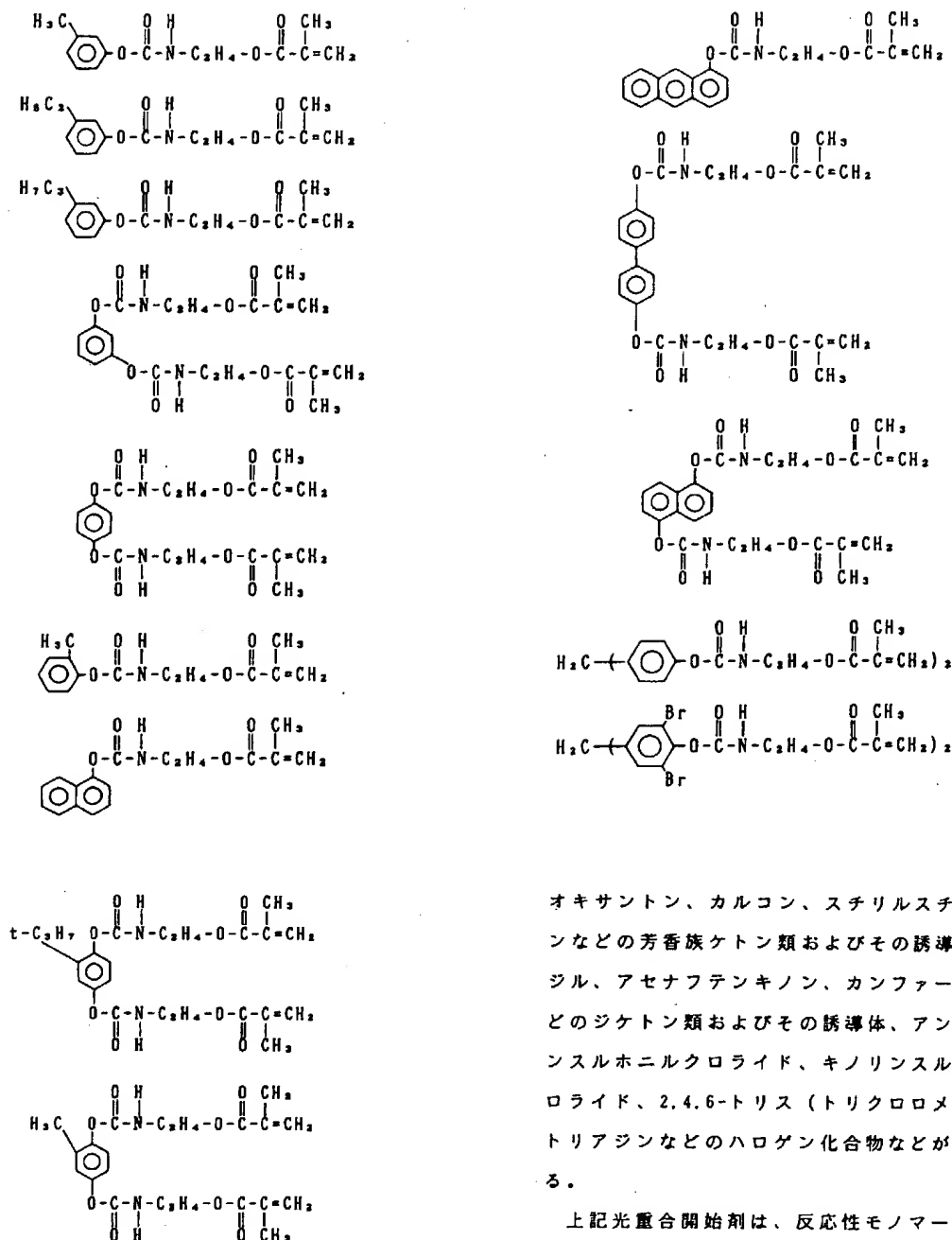
で示される2-イソシアナートエチルメタクリレートとの反応によって合成可能であり、ヒドロキシ基を有する化合物を変えることにより、様々な特性の反応性モノマーを得ることが可能である。

これらの反応性モノマーは、非常に高感度であるとともに、一般的に融点の高いプレポリマーとすることが可能である。特に前記構造式（I）の化学構造と芳香環を有すると（すなわち、2-イソシアナートエチルメタクリレートとヒドロキシ基を有する芳香環化合物との反応生成物）高融点となり、反応性が高いにもかかわらず極めて高い経時安定性を実現できる。すなわち、常温にて固体状のプレポリマーとすることにより、固体状の感光性組成物を調製すれば、室温下においては二重



フェノール、クレゾール、またメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノールなどのアルキルフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセンなどの芳香環を有する化合物と前記構造式（II）で示される2-イソシアナートエチルメタクリレートとの反応生成物、





などが挙げられる。

本発明の感光性組成物は、前記反応性モノマーに加えて光重合開始剤が添加され、更に高感度化を図るためにアミン化合物、また用途に応じて着色剤等を添加することも可能である。

本発明に用いられる光重合開始剤としてはカルボニル化合物、ハロゲン化合物、アゾ化合物、有機イオウ化合物などで、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、クマリン、キサントン、チ

オキサントン、カルコン、スチリルスチリルケトンなどの芳香族ケトン類およびその誘導体、ベンジル、アセナフテンキノン、カンファーキノンなどのジケトン類およびその誘導体、アントラキノンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジンなどのハロゲン化合物などが挙げられる。

上記光重合開始剤は、反応性モノマーに対し、約1:5 ~ 1:100 までの範囲で用いることが可能であり、好ましくは約1:10 ~ 1:100 までである。また重合反応の促進剤として光重合開始剤とアミン類を併用することが望ましい。

併用するアミンとして、芳香族アミンとしては、エチル-p- ジメチルアミノベンゾエート、メチル-p- ジメチルアミノベンゾエート、イソアミル-p- ジメチルアミノベンゾエート、フェニル-p- ジメチルアミノベンゾエート、エチル-p- ジエチルアミノベンゾエート、フェニル-p- ジエチルアミノベンゾエート、N,N-ジメチルベンジルア

ミン、N-ベンジル-N-メチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、トリフェニルアミン、N-フェニルグリシンなどが挙げられる。

脂肪族アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

ポリアミンとしては、メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサジアミン、フェニレンジアミンなどが挙げられる。

上記アミン類は1種類でも、また2種類以上を混合して用いても良い。アミン類は光重合開始剤に対し、約1:10~10:1、好ましくは約1:5~5:1の範囲で用いられる。

また着色剤は、光学的に認識できる画像を形成するために含有させる成分であり、各種顔料、染料が適宜用いられる。このような顔料、染料の例としては、カーボンブラックや黄鉛、モリブデン赤、ベンガラ等の無機顔料、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、

ルキルエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンポリアミド、ポリウレタン、塩素化ゴム、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

これらのポリマーは単一で用いても、適当な比で2種以上混合して用いても良い。またバインダーとして相溶、非相溶に限らずワックス類を用いても構わない。これらのポリマーは全組成中に任意な量を混和させることができる。

UV吸収剤としては、ベンゾフェノン系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、蔞酸アニリド系の化合物などが挙げられる。

可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、メチルフタルエチルグリコレート等のグリコールエステル類、トリフェニルホスフェート等の燐酸エステル類、ジオクチルアジベート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレート等の脂肪族二塩基酸エステル類などが挙げ

られる。レークレッドC、パーマネントレッドF5R、フタロシアニンブルー、ピクトリアブルーレーク、ファストスカイブルー等の有機顔料、ロイコ染料、フタロシアニン染料等の着色剤などが挙げられる。

更に本発明の記録媒体には公知のバインダー、UV吸収剤、可塑剤、熱重合防止剤などの添加剤を必要に応じて含有させることができる。

バインダーとしては、有機高分子重合体であればどのようなものを使用しても構わない。このような有機高分子重合体として、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート等のポリアクリル酸アルキルエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸アルキルエステル類、またはメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、または塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリルまたはこれらの共重合体、更にポリビニルア

られる。

熱重合防止剤としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、t-ブチルカテコール塩化第一銅、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、有機酸銅などがある。

本発明の感光性組成物は、従来感光性組成物が利用される何れの用途においても高感度であることを特徴として使用できる。また、着色剤を添加することにより、米国特許第4,399,209号明細書に記載されている画像形成方法および、本件出願人による光と熱エネルギーを使用する画像形成方法（特開昭62-174195号）等に使用することができる。

前記画像形成方法において、光エネルギーと熱エネルギーを用い、熱エネルギーを記録情報に対応させて、光重合開始剤、反応性モノマーおよび着色剤を必須成分として成る常温で固相の転写記録層に付与する方法について説明する。

該転写記録層は、軟化温度 $T_s$ を有し、 $T_s$ 以上の温度においてはその粘度が急激に減少するも

のである。ここに該転写記録層に含有する光重合開始剤の吸収波長に対応した光を一様に照射し、同時にサーマルヘッド等の加熱手段を用いて転写記録層を $T_s$ 以上の温度に記録情報に応じて部分的に加熱すると、 $T_s$ 以上に加熱された部分は、粘度が急激に低下し、転写記録層中の光重合開始剤および反応性モノマーの拡散速度が増加し、重合反応が急激に進む。一方、非加熱部においては、転写記録層の粘度が低下しないため、光重合開始剤および反応性モノマーの拡散が充分ではなく、重合反応は部分的に生ずるのみとなる。こうして転写像を形成した記録媒体を被転写媒体と圧接し、転写に必要な所定の温度、例えば、 $T_s$ 以上の温度で加熱すれば、サーマルヘッドの非加熱部、即ち重合反応が部分的にしか生じていない部分は、被転写媒体に転写され、サーマルヘッドの加熱部は重合が充分に進んでいるため被転写媒体との接着性が小さく、転写されない。このように光エネルギーと熱エネルギーにより画像が形成される。

る位置を変更することをいい、「共に」とは光エネルギーと熱エネルギーを同時に付与する場合でもよいし、光エネルギーと熱エネルギーを別々に付与する場合でもよい。

次に、本発明の効果を最も発現できる多色画像形成法について説明する。第1図-a~cは本発明の転写記録媒体とサーマルヘッドとの関係を示した部分図である

本発明の転写記録媒体1は、支持体1b上に転写記録層1aを設けて構成されている。転写記録層1aは、微小な画像形成素体3の分布層となっていて、各画像形成素体3は異なる色調を呈する着色剤を含んでいる。例えば、第1図に示した例では、各画像形成素体3にはシアン(C)、マゼンタ(M)およびイエロー(Y)のいずれかの着色剤が含有されている。しかし、各画像形成素体3に含有される着色剤は、シアン、マゼンタ、イエローに限るものではなく、用途に応じてどのような色の着色剤を用いてもかまわない。各画像形成素体3には、着色剤の他に光および熱のエネルギーが付

また、転写記録層の転写特性および重合反応量を支配する物性値として、転写記録層の軟化温度 $T_s$ で説明したが、この他にも転写記録層のガラス転移点、熔融温度等を利用して構わない。

本発明において、転写記録層は支持体上に塗布された連続層であってもよいし、また粒子状の素体を塗布したものでもよい。更に、光と熱エネルギーが付与されて転写特性の変化する組成物をコアとしたマイクロカプセルで構成されていてもよい。

また、本発明において多色画像形成を行なうには、異なる数種の色調を呈する着色剤を含有する粒子状素体またはマイクロカプセルで転写記録層を形成し、これらに含有される光重合開始剤の感光波長域を変えることにより行なうことが可能である。つまり、記録信号に従って変調された熱エネルギーを、転写特性を支配する物性を変化させたい画像形成素体の色調により選択された波長の光エネルギーと共に付与するものである。

「変調」とは画像信号に応じてエネルギーの付与

与されたときに、転写特性を支配する物性が急激に変化する感応成分を含有する。画像形成素体3は、支持体1b上にバインダーにより設けてもよいし、また、加熱により熔融しても構わない。

各画像形成素体3の感応成分は、含有する着色剤によって波長依存性を有する。すなわち、イエローの着色剤を含有した画像形成素体3は、熱と波長 $\lambda(Y)$ の光が加えられたとき、架橋が急激に進み硬化する。同様に、マゼンタの着色剤を含有する画像形成素体3は、熱と波長 $\lambda(M)$ の光、シアンの着色剤を含有する画像形成素体3は熱と波長 $\lambda(C)$ の光がそれぞれ加えられたとき、架橋が進み硬化する。硬化した画像形成素体3は、次の転写工程で加熱されても粘度が低下しないか、粘着性を有さないため、被転写媒体に転写しない。熱と光は記録情報に応じて付与する。

次に本発明の記録媒体を用いた画像形成方法の具体例を示す。

まず、転写記録媒体1をサーマルヘッド2に重ね、サーマルヘッド2の発熱部全域をカバーする

ように光を照射する。照射する光は画像形成素体3が反応する波長のものを順次照射する。例えば、画像形成素体3がシアン、マゼンタ、イエローのいずれかに着色されている場合、波長 $\lambda$ (C)、 $\lambda$ (M)および $\lambda$ (Y)の光を順次照射する。

つまり、まず転写記録媒体1の転写記録層1a側から波長 $\lambda$ (Y)の光を照射するとともに、例えばサーマルヘッド2の発熱抵抗体2b、2d、2eおよび2fを発熱させる。すると、イエローの着色剤を含有する画像形成素体3のうち、熱と波長 $\lambda$ (Y)の光の両方が加えられた画像形成素体(第1図-aでハッチングの施された部分。以下硬化した画像形成素体をハッチングで示す。)が硬化する。

次に、第1図-bに示すように転写記録層1aに波長 $\lambda$ (M)の光を照射するとともに、発熱抵抗体2a、2eおよび2fを発熱させると、マゼンタの着色剤を含有する画像形成素体3のうち、熱と波長 $\lambda$ (M)の光が加えられた画像形成素体が硬化する。更に、第1図-cに示すように、波長 $\lambda$

(C)の光を照射するとともに、所望の発熱抵抗体を加熱させると、光と熱の加えられた画像形成素体が硬化し、最終的に硬化しなかった画像形成素体により転写記録層1aに転写像が形成される。

#### 【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 合成例

本発明において使用する反応性モノマーは、例えば、下記に示す方法により合成した。

酢酸エチル(活性水素を有しない溶媒であればいずれの溶媒も使用できる。)50gに、プロピレングリコール50gを添加し、触媒としてジブチルチンラウレート(2滴)を添加した後、2-イソシアナートエチルメタクリレート(昭和電工製、MOI)100gを攪拌しながら滴下した。滴下終了後、反応液を70℃に昇温してそのまま10時間攪拌を行った。反応液を5倍量のヘキサンに排出して、モノマーを回収し、その後減圧乾燥することにより目的の反応性モノマーを得た。

#### 実施例1

第1表に示す成分をガラス板上に、アプリケーションにて塗布し、塗布中にて100℃に加熱して光量20mW/cm<sup>2</sup>の蛍光灯からの光照射を行ない、粘着性がなくなる照射時間を測定したところ、4 msecで感光性組成物は硬化した。

次に第1表に示す成分を内容物とするマイクロカプセルを製造した。

#### マイクロカプセルの製造

100gの水およびイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(20.6%、クレハ化学社製)26gを混合し、ここにベクチン3.1gを添加して20分間攪拌した。次いで20%硫酸溶液でpHを4.0に調整して、0.2gのクオドロール(BASF社製)を添加した。これをホモミキサーで3000rpmで攪拌しながら、第1表に示す成分100gを投入し、そのまま10分間乳化を行なった。

乳化液を500mlのビーカーに移し、シエル材として、20gの尿素、15gのレゾルシンを添加した後、pHを9に設定して室温にて1時間攪拌した。更に、1%硫酸にてpHを4に設定し、100gのホ

ルマリン(30%)を添加した後、8時間攪拌を続けた。次いで、pHを2として50℃で2時間攪拌した。その後、3NのNaOH水溶液にて中性に戻した。

このカプセル溶液を水にて3倍に希釈して厚さ6 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにアプリケーションにて塗布し、そのままドライヤーにて乾燥し、転写記録媒体を作製した。

この転写記録媒体を上記と同様に100℃に加熱し光照射を行なった後、顕色紙として感圧紙のボトム紙を用い、サンプルと顕色紙を対向させて圧力25kg/cm<sup>2</sup>のローラーに通過させて発色させた。この時、発色しなくなる露光時間は5 msecであった。

#### 実施例2、3、4、比較例1、2

実施例1における反応性モノマーを第2表に示す各種反応性モノマーに代えた以外は同様の組成物をガラス板上に塗布し、同様にしてその硬化時間を測定した。結果を第2表に示す。また、反応

性モノマーを第2表に示す化合物に代えて実施例1と同様にして作製したマイクロカプセルを用いた転写記録媒体の場合、各試料の発色しなくなる露光時間について併せて第2表に示す。

第2表より本発明による感光性組成物が極めて高感度であることがわかる。

第1表

項目	成分	重量部
反応性モノマー	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	90
光重合開始剤	2-クロロチオキサンチン (東京化成製)	4
アミン	エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート (〃)	1
発色剤	クリスタルバレイオレットラクトン	5

第2表

	反応性モノマーの構造	感度 (msec)	
		板上	マイクロフィルム
実施例1	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(=\text{CH}_2) \\ \text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(=\text{CH}_2) \end{array}$	4	6
実施例2	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(=\text{CH}_2) \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13	16
実施例3	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(=\text{CH}_2) \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12	15
実施例4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(=\text{CH}_2) \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	3
比較例1	$\text{HC}(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	30	40
比較例2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	26	35

## 実施例5

次に本発明の記録媒体を用いた画像形成について実施例を挙げて説明する。

まず、第3表に示す成分をジクロロメタンに溶解し、厚さ6 $\mu\text{m}$ のPETフィルム上に厚さ2 $\mu\text{m}$ にて塗布し、さらに保護膜としてポリビニルアルコール(PVA)を膜厚2 $\mu\text{m}$ で塗工し転写記録媒体を得た。

次に上記手法により作製した記録媒体をロール状に巻回して、第2図に示す装置に組み込んだ。

サーマルヘッド2としては、8ドット/mmのA4サイズのライン・タイプで発熱抵抗体列がエッジ部に配列されているものを用い、記録媒体1の支持体1b側が発熱抵抗体に接するように配置し、記録媒体1のテンションにより発熱抵抗体に押圧されるようにした。そして対向した部所にランプ4を配置した。ランプ4には光重合開始剤の感光波長域に合せてピーク波長390nmのランプを用いた。

次に画信号に応じてサーマルヘッド2の発熱を



制御する。本実施例においては光と熱が与えられて軟化温度が上昇すると共に転写開始温度が上昇する転写記録層を扱うため、ネガ記録となる。すなわち、サーマルヘッド2の制御はマーク信号(マゼンタ)の場合は通電せず、マーク信号でない(白)の時に通電して発熱させる。

この発熱時の通電エネルギーは $0.8\text{W/dot} \times X\text{msec}$ とし、ランプ4でサーマルヘッド2の信号と同期して $X\text{msec}$ 光照射を一樣にしながら上記したような要領で画信号に応じてサーマルヘッド2を制御、駆動し、 $2X\text{msec/line}$ の繰り返し周期で同期して記録媒体をステッピングモータとドライブゴムロールとで搬送した

次いで水洗によりPVA膜を除去し、第3図に示すように表面平滑度10~30秒の範囲にある普通紙10を転写記録層に重ねて、ヒートロール8とピンチロール9とで挟んで搬送した。ヒートロール8は、300Wのヒーター7を内部に持ち、表面を2mm厚のシリコンゴムで被覆したアルミロールで表面を50~150℃の範囲の任意の温度に保つよう

ヒーター7を制御した。ピンチロール9はJISゴム硬度計の硬度50度のシリコンゴムロールで押圧を $1\sim 1.5\text{kg/cm}^2$ とした。

ヒートロール8を110℃~130℃の範囲で制御し、普通紙を転写記録層に重ねて搬送した後、支持体1bを剝離し画像が得られる最少時間 $X\text{msec}$ を求め感度とした。即ちXの値が小さいほど感度が高いことになる。また得られた画像は定着性のよい、高品位な画像であった。結果を第4表に示す。

#### 実施例6、7、比較例3

実施例5における反応性モノマーを第4表の化合物に代えて同様にして感度を測定した。結果を第4表に示す。

第3表

項目	成分	重量部
反応性モノマー	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	70
バインダー	PMMA (デュポン社製、ヘルバサイト2041)	10
光重合開始剤	2,4-ジエチルチオキサントロン	4
着色剤	セイカイシアニリンブルー3472 (大日精化社製)	15

第4表

	反応性モノマー	感度
実施例5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0.5
実施例6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0.8
実施例7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1.2
比較例3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{NHCOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2.0

以上第4表に示すように、本発明の記録媒体は極めて高感度であることがわかる。

#### 実施例8

##### マイクロカプセルの製造

100gの水およびイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(20.6%、クレハ化学社製)26gを混合し、ここにベクチン3.1gを添加して20分間攪拌した。次いで20%硫酸溶液でpHを4.0に調整して、0.2gのクオドロール(BASF社製)を添加した。これをホモキサーで3000rpmで攪拌しながら、第5表に示す成分100gを投入し、そのまま10分間乳化を行なった。

乳化液を500mlのビーカーに移し、シェル材として、20gの尿素、15gのレゾルシンを添加した後、pHを9に設定して室温にて1時間攪拌した。更に、1%硫酸にてpHを4に設定し、100gのホルマリン(30%)を添加した後、8時間攪拌を続けた。次いで、pHを2として50℃で2時間攪拌した。その後、3NのNaOH水溶液にて中性に戻した。

よう保持しておいた。ローラ間を通過した後、接着層上の画像形成素体はPETフィルムに強固に固定される。

ここで第5表および第6表の4,4'-ジメトキシベンジル、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)はそれぞれ第5図および第6図に示す吸光特性を有する(クロロホルム中)。

次に実施例4同様に転写記録媒体1を第2図に示す装置に組込んだ。但し、ランプ4は第5表および第6表の光重合開始剤の感光波長域に合せてピーク波長335nmのランプA(東芝製、F10A70E35/33T15)とピーク波長450nmのランプB(東芝製、F10A70B/33T15)2本を配置した。

転写記録層1aは、所定の波長の光と熱とが付与されると軟化点温度が上昇し、記録紙に転写されなくなる性質を有しているために、第7図のタイミングチャートに示すように、マゼンタ色記録に際してはサーマルヘッドの発熱抵抗体列のうち画信号のマゼンタに相当する発熱抵抗体に通電せず、画信号の白(記録媒体は白色とする)に相当

このカプセル溶液を水にて洗浄、濾過した後、順風乾燥機にて乾燥を行ない、マイクロカプセル状の画像形成素体を得た。

同様にして、第6表に示す成分についてもマイクロカプセル状の画像形成素体を形成した。

これらの画像形成素体は、第4図に示すように、各々コア1c、1c'がシェル1dで被覆されたマイクロカプセルで粒径7~15 $\mu$ m、平均粒径が10 $\mu$ mのものであった。

次に支持体であるPETフィルム1b上に接着層1eとしてポリエステル系接着剤(LP-011、日本合成化学工業株式会社)を約1 $\mu$ mの厚さで塗布した。この接着層の上に前記マイクロカプセルを過剰量振り掛け、接着剤に付着していない余分な画像形成素体を払い落とした。

次にこの転写記録媒体を互いに1kgf/cm<sup>2</sup>で圧接し、それぞれが直径40mmのアルミローラの上に硬度70度のシリコンゴムを1mm厚に被覆したローラ間に300mm/min.の速度になるように通した。またこの時ローラの表面温度はそれぞれ80℃になる

する部分に5msecの通電を行ない、同時にランプAを一様に7msec照射する。

次に黄色記録に際しては、前記ランプA照射終了後8msec経過してから、即ち前記通電開始時間より15msec後に、今度はサーマルヘッドの発熱抵抗体のうち画信号の黄色に相当する部分に3msecの通電を行ない同時にランプBを一様に4msec照射する。

以上の要領でマゼンタ、黄色、白の画信号に応じてサーマルヘッドを制御し、転写記録層にネガ像を形成し、実施例1と同様にして普通紙上に転写することにより2色記録がワンショットで行なうことができた。

第 5 表

項 目	成 分	重量%
反応性モノマー	$  \begin{array}{c}  \text{t-H}_3\text{C}_3 \\    \\  \text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\     \quad    \\  \text{O} \quad \text{O} \\    \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \quad   \\  \text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\     \quad    \\  \text{O} \quad \text{O}  \end{array}  $	22
バインダー	P MMA (デュボン社製、エルバサイト2041)	3.3
光重合開始剤	4,4'-ジメトキシベンジル エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート	1.5 0.2
着色剤	セイカファーストカーミン8880 (大日精化社製)	3
溶剤	クロロホルム	70

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、感光性組成物中に含有される反応性モノマーとして構造式(1)で示される構造を分子中に少なくとも1種有する化合物を使用するために、従来使用されている感光性組成物に比べて極めて高感度の感光性組成物を提供することができる。また、本発明の感光性組成物からなる転写記録媒体は極めて高速にて記録面を形成可能である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の記録媒体を用いた転写記録の原理図、第2図、第3図は本発明の記録媒体を用いて転写記録を行なう装置の模式図、第4図は転写記録媒体の構成図、第5図、第6図は光重合開始剤の吸光特性を示すUVチャート、第7図はタイミングチャートである。

1…記録媒体

1a…転写記録層 1b…支持体

1c, 1c'…コア 1d…シエル

1e…接着層

第 6 表

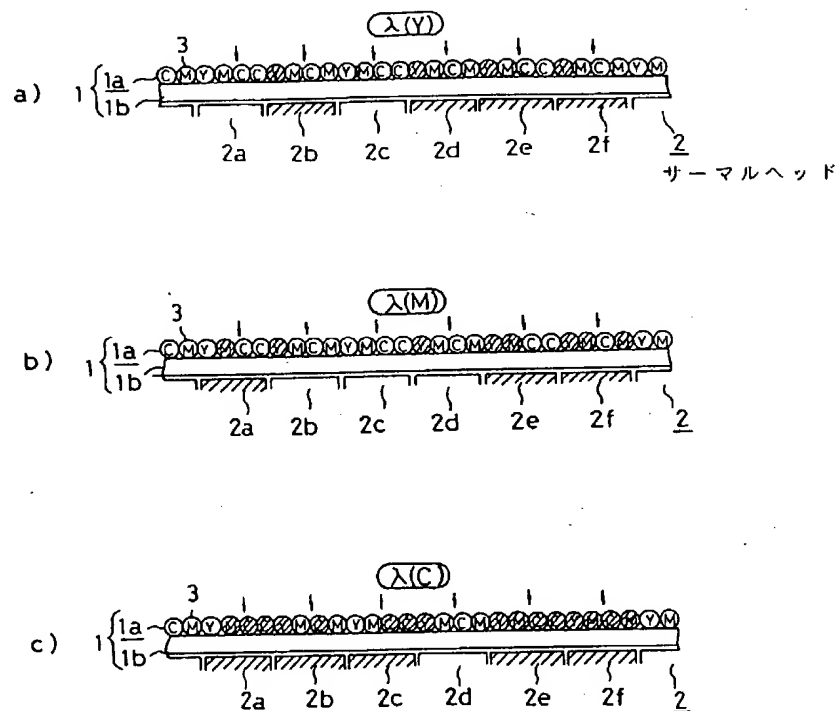
項 目	成 分	重量%
反応性モノマー	$  \begin{array}{c}  \text{t-H}_3\text{C}_3 \\    \\  \text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\     \quad    \\  \text{O} \quad \text{O} \\    \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \quad   \\  \text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\     \quad    \\  \text{O} \quad \text{O}  \end{array}  $	22
バインダー	P MMA (デュボン社製、エルバサイト2041)	3.3
光重合開始剤	3,3'-カルボニルビス(7-ジメチルアミノクマリン) カンファークキン エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート	1.0 0.5 0.2
着色剤	セイカファーストイエロー3483-27 (大日精化社製)	3
溶剤	クロロホルム	70

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 2…サーマルヘッド | 3…画像形成素体  |
| 4…ランプ     | 5…制御回路    |
| 6…供給ロール   | 7…ヒーター    |
| 8…ヒートロール  | 9…ピンチロール  |
| 10…記録紙    | 11…巻取りロール |
| 12…記録画像   |           |

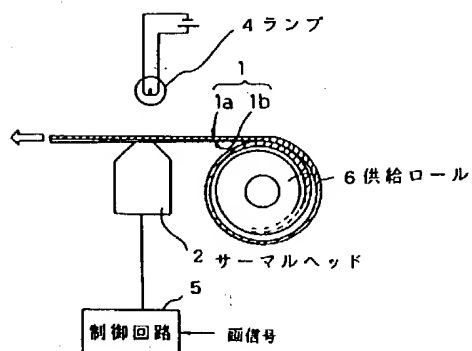
特許出願人 キヤノン株式会社

三洋化成工業株式会社

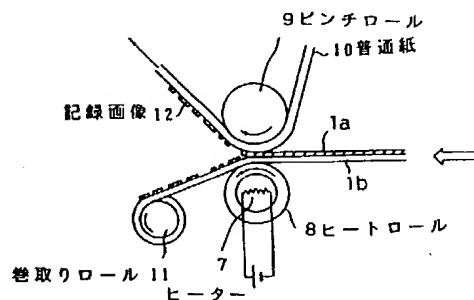
代理人 弁理士 若林 忠



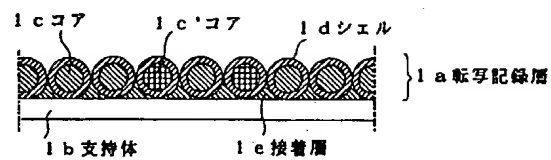
第 1 図



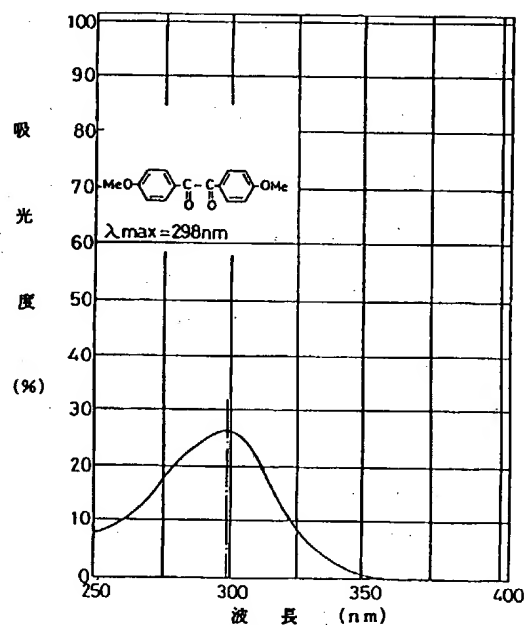
第 2 図



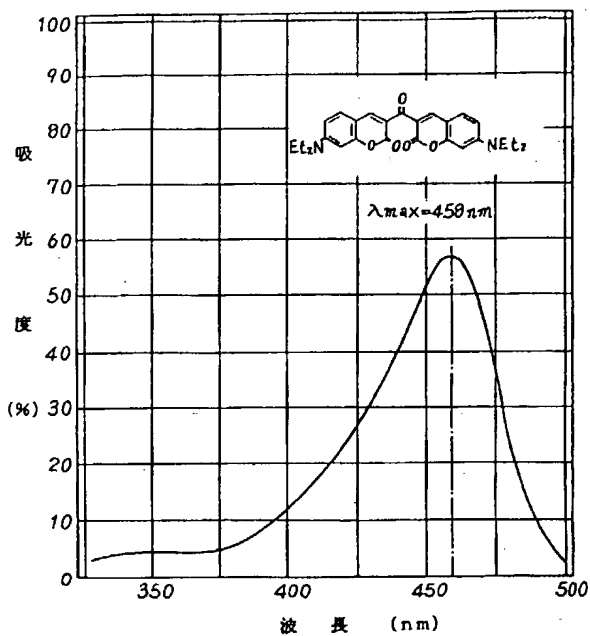
第 3 図



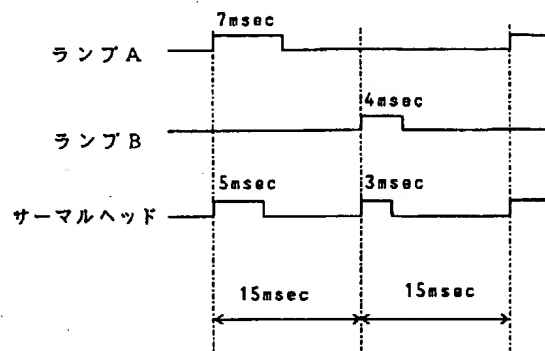
第 4 図



第 5 図



第6図



第7図

第1頁の続き

- |      |        |                      |             |
|------|--------|----------------------|-------------|
| ⑫発明者 | 大林 弘 晴 | 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 | 三洋化成工業株式会社内 |
| ⑬発明者 | 野田 真理子 | 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 | 三洋化成工業株式会社内 |
| ⑭発明者 | 柳 達 朗  | 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 | 三洋化成工業株式会社内 |